Aus der konservierenden Abteilung (Vorstand Prof. Dr. Karl Pieper) der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten der Universität München (Vorstand Prof. Dr. Peter Paul Kranz)

Die hauptsächlichsten Ersatzpräparate (Legierungen) für die konservierende Gußtechnik

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde einer Hohen Medizinischen Fakultät der Universität München

vorgelegt von Reinhard Bink
Zahnarzt aus Dachau

1939

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die konservierende Zahnheilkunde hat durch die zunehmende Bedeutung der Metallgußfüllung, die sich im Laufe der Jahre neben den plastischen Füllungen eine bevorzugte Stellung und einen erhöhten Rang sicherte, einen außerordentlichen Fortschritt zu verzeichnen. Diese Vormachtstellung gegenüber den anderen Füllungen verdankt die Gußfüllung einmal dem Umstand, daß sie überall da mit mehr oder minder großem Erfolg angewandt wird, wo es gilt, eine in jeder Hinsicht einwandfreie Wiederherstellung (Kontaktpunkt, Funktionstüchtigkeit) der verlorenen Zahnsubstanz zu schaffen, also hauptsächlich in den Fällen, in denen plastische Füllungen infolge ihrer „geringeren chemischen und physikalischen Widerstandsfähigkeit" (Walkhoff, I, 187) keinen vollwertigen Ersatz darzustellen vermögen und nur allzu leicht, sei es durch „schlechten Randschluß oder durch schnellere Abnutzung, zu Caries-Recidiven führen" (187).

Was die Metallgußfüllung aber vor allem über die anderen Füllungen erhebt, ist zweitens die Tatsache, daß sie allein imstande ist, in vielen Fällen die frühzeitige Verwendung einer Krone durch eine weitgehende Erhaltung der noch vorhandenen Zahnsubstanz zu vermeiden. „In vielen dieser Fälle kann man so an Stelle einer großen Amalgamfüllung oder einer Krone ein gut ausgeführtes Inlay einsetzen" (Black, II, 393).

Das soll den außerordentlichen Wert der Überkappung eines Zahnstumpfes durch eine Metallkrone durchaus nicht schmälern; im Gegenteil: sie ist heute überhaupt nicht mehr wegzudenken. Darüber aber ist man sich längst im klaren, daß der Metallrand einer Krone in jedem Falle das paradentale Gewebe ungünstig beeinflußt und häufig Schädigungen hervorruft.

Daraus ergibt sich schon zwangsläufig der Anwendungsbereich und die Zweckmäßigkeit der Gußeinlage. Im Frontzahngebiet wird aus kosmetischen Gründen ihre Anwendung in vielen Fällen selbstverständlich nicht am Platze sein; man wird vielmehr dabei zweckmäßig auf das Porzellan zurückgreifen, wenn es auch nicht dieselbe Bruchsicherheit bietet. Was die Güte und den Wert der Metallgußfüllung betrifft, so ist sie natürlich zu bewerten nach der Arbeit des Behandelnden und nicht zuletzt nach den Metallegierungen, die zu ihrer Herstellung Verwendung finden. Von letzteren soll hier gesprochen werden.

Das Problem, die bisher wohlbewährten Goldlegierungen durch andere Metalle zu ersetzen, ist nicht erst in neuerer Zeit entstanden; es war vielmehr während des Krieges und in den Inflationsjahren ein sehr aktuelles Thema

für die Metallurgen. Während in der damaligen Zeit Gold durch den fortschreitenden Währungsverfall kaum zu beschaffen war, zwingen uns heute andere Gesichtspunkte zu einer Mindesteinschränkung des Goldverbrauchs. Die Grundgedanken zur Durchführung der von der Reichsregierung getroffenen Maßnahmen sind im Vierjahresplan festgelegt; er bestimmt, daß Gold, das nicht nur devisenpflichtig ist, sondern sogar im Sinne des Devisengesetzes als Zahlungsmittel gilt, einzusparen ist, um in erster Linie die Grundlage für die Rohstoffsicherung des Deutschen Volkes zu schaffen. Während man im Krieg und in den Nachkriegsjahren gezwungen war, Werkstoffe zu verarbeiten, denen die nötigen mechanischen Eigenschaften fehlten und die auch in gesundheitlicher Beziehung nicht einwandfrei waren, so verfügen wir doch heute über Metalle, die die Goldlegierungen ersetzen können. Dabei handelt es sich nicht um Ersatzmaterialien, die von Anfang an als schlecht zu betrachten sind, und denen mit dem Wort „Ersatz" eine gewisse Minderwertigkeit anhaftet, nein: diese Werkstoffe sind etwas ganz Neues und als nahezu gleichwertig mit den Goldlegierungen auf eine Stufe zu stellen.

Diese heutigen Gold-„Ersatz"-Legierungen aus nahezu 100 % Edelmetallen, auf die im folgenden näher einzugehen meine Aufgabe ist, haben also mit den früheren Ersatzlegierungen aus Nichtedelmetallen nichts gemeinsam. Aus diesem Grunde ist es auch unberechtigt, schlechthin von Goldersatzlegierungen zu sprechen, wie es leider auch heute noch des öfteren der Fall ist. Zutreffender ist die Bezeichnung Edelmetallegierungen, wie es die Goldlegierungen auch sind.

Wir unterscheiden heute hauptsächlich zwei Gruppen von Metallwerkstoffen, die sowohl in der konservierenden als auch in der prothetischen Zahnheilkunde zur Verarbeitung gelangen:

1. Nichtedelmetalle,
2. Edelmetalle.

Wenn ich diese Formulierung wähle, so muß berücksichtigt werden, daß die Nichtedelmetalle, die heute zur Verwendung gelangen, mit denen der Kriegs- und Nachkriegsjahre nicht verwechselt werden dürfen. Die damals verwendeten dürfen der Vollständigkeit halber nicht ganz außer Betracht gelassen werden und bedürfen auch deshalb einer kurzen Erwähnung, weil sie sogar heute noch, wenn auch ganz vereinzelt, trotz aller Warnungen des Reichsgesundheitsamtes verarbeitet werden. Zu diesen zählen die in der Hauptsache auf Cu-Zn aufgebauten Legierungen wie: Randolf, Cosmos, Wiegold und wie sie alle heißen. Vielfach enthalten diese Metallverbindungen auch noch Spuren von Blei.

Diese Legierungen, meist Mischungen aus Cu-Zn, also gewöhnliches Messing, haben mit den Goldlegierungen nichts anderes als die Farbe gemeinsam. Die bekanntesten sind wie folgt zusammengesetzt:

	Cu	Zn	Pb
Randolf	60—65%	34—39%	0,34%
Cosmos	67,2%	32,8%	
Wiegold	68,33%	31,13%	0,49%

(Falck, I, S. 76)

Die mechanischen Eigenschaften dieser Metalle und ihrer Legierungen, wie Härte und Festigkeit, die man ja durch die verschiedensten Metallzusätze günstig beeinflussen kann, zeigen nicht annähernd die Unterschiede, die die chemischen Eigenschaften dieser Unedelmetalle gegenüber den Edelmetallegierungen aufzuweisen haben. Es wäre deshalb unrichtig, die Metalle einseitig nach ihren mechanischen Eigenschaften zu bestimmen; ihre Wahl richtet sich vielmehr in gleicher Weise auch nach den chemischen Eigenschaften, wie Korrosionsfestigkeit und Anlaufbeständigkeit mit einem Wort nach der Mundbeständigkeit. Daß durch diese nicht mundbeständigen Metalle die verschiedenartigsten gesundheitlichen Störungen, wie Magen-Darmaffektionen, Koliken, allgemeiner Kräfteverfall usw., hervorgerufen werden, dürfte hinreichend bekannt sein.

Über das Verhalten dieser Legierungen bei Versuchen sowohl im Laboratorium als auch im Mund des Patienten schreibt Falck (I, 77): „Bei diesen Versuchen und Beobachtungen wurde stets zunächst die Bildung eines schwarzbraunen Belages festgestellt, der sich nach einigen Wochen löste, so daß das Material hochglänzend hervortrat und den Anschein vorzüglicher Haltbarkeit erweckte. Dieser Hochglanz ist aber gerade für Messing das charakteristische Zeichen der beginnenden Korrosion."

Trotzdem kommt es leider auch heute noch – wenn auch selten – vor, daß diese nichts anderes als gewöhnliches Handelsmessing darstellenden Legierungen Verwendung finden; die Gründe dafür sind wohl in der Hauptsache in den wohlklingenden Namen zu suchen, unter denen diese Legierungen auf dem Markte sind, über deren Zusammensetzung sich aber viele nicht im klaren sein dürften. Das Reichsgesundheitsamt hat aus diesem Grunde erstmals

am 2. Februar 1921 eine ebenso dringende als eindeutige Warnung über den Gebrauch solcher Legierungen erlassen (Nr. 5 der Mitteilungen des Reichsgesundheitsamts); diese Warnung wurde im Jahre 1934 wiederholt. Die neuerliche Stellungnahme des Reichsgesundheitsamts, veröffentlicht in Heft 51/1934 des Reichsgesundheitsblatts, hat folgenden Wortlaut:

„Unter dem 2. Februar 1921 (Veröff. 1921 S. 74) hat das Reichsgesundheitsamt eine Warnung erlassen, Legierungen aus unedlen Metallen in der Zahnheilkunde als Goldersatz (Zahngußfüllungen, Kronen, Brücken) zu verwenden, da diese Legierungen nicht mundbeständig, also löslich sind, z. T. selbst Blei enthalten, und infolge ständiger Aufnahme kleiner Lösungsmengen durch den Organismus Vergiftungserscheinungen verursachen können.

Wie festgestellt worden ist, werden seit einiger Zeit trotz dieser Warnung die ungeeigneten Ersatzlegierungen wegen ihres goldähnlichen Aussehens für Zahnbehandlung wieder angepriesen und verarbeitet. Die im Laufe der letzten zehn Jahre gesammelten Erfahrungen über das Verhalten derartiger Ersatzlegierungen im Munde haben nach gutachtlicher Äußerung des Materialprüfungsamtes des Reichsverbandes der Zahnärzte Deutschlands erneut die Notwendigkeit ergeben, die kupferreichen Unedellegierungen, auch wenn sie bleifrei sind, im Interesse der Volksgesundheit für die Zwecke des Zahnersatzes ohne Ausnahme auszuschalten. Als Golderſatzmaterial kann das Reichsgesundheitsamt nur solche Legierungen als geeignet zur Verarbeitung für die Mundhöhle bezeichnen, die korrosionsbeständig und deshalb gesundheitlich einwandfrei sind.

Das Reichsgesundheitsamt richtet daher an alle beteiligten Kreise nochmals die dringliche Warnung, kupferreiche Unedellegierungen für die Zwecke des Zahnersatzes zu verarbeiten. Auch bleihaltiges Amalgam oder Gußmaterial ist für Zwecke der Zahnbehandlung unbedingt auszuschließen. Diese Forderungen lassen sich technisch ohne Schwierigkeiten erfüllen."

Aus dieser kurzen Zusammenfassung derjenigen Metalle und Legierungen, die heute wegen der kurz angedeuteten Mängel keine Verwendung mehr finden dürfen, ergibt sich zwangsläufig die Frage, was man eigentlich von einer Metallegierung, die allen Anforderungen für die konservierende Gußtechnik gerecht werden soll, verlangen muß.

Die Anforderungen, die an eine einwandfreie Gußfüllung gestellt werden müssen, sind naturgemäß so mannigfaltig, daß wohl keines von den uns zur Verfügung stehenden Materialien imstande ist, allen diesen Forderungen vollauf gerecht zu werden. Folgende Eigenschaften sind aber unbedingt zu fordern:

1. Farb- und Korrosionsbeständigkeit,
2. Härte und Kantenfestigkeit,
3. Volumenbeständigkeit,
4. Leichte Verarbeitungsfähigkeit,
5. Wirtschaftlichkeit.

Reine Metalle werden in der Zahnheilkunde verhältnismäßig wenig verarbeitet, während die Legierungen in weitgehendstem Maße Verwendung finden. Unter Legierungen versteht man ganz allgemein die Vereinigung

eines Metalls mit einem oder auch mehreren anderen Metallen, und zwar in ganz verschiedenen prozentualen Verhältnissen. Der Zweck des Legierens ist, Verbindungen herzustellen, die ganz bestimmte Eigenschaften aufweisen, welche die reinen Metalle nicht besitzen. Dabei ist zu bemerken, daß sich nicht jedes Metall mit irgendeinem anderen unter allen Umständen verschmelzen läßt und daß auch in vielen Fällen ein gewisser Prozentsatz der einen oder anderen Komponenten nötig ist, um eine vollkommene Mischbarkeit herbeizuführen. Diese Mischungsverhältnisse der Metalle lassen sich am anschaulichsten mit jenen von Flüssigkeiten vergleichen. Als Beispiel für die Verschmelzungsunmöglichkeit der Metalle mag am besten das Verhältnis zwischen Wasser und Öl angeführt werden, als Vergleich einer beschränkten Mischbarkeit das Verhältnis zwischen Wasser und Äther, die sich nur bis zum Verhältnis 100 : 11 mischen.

Grundbedingung für die Brauchbarkeit der zahnärztlichen Metallwerkstoffe sind Legierungen aus homogenen Mischkristallen, da diese allen Anforderungen gerecht werden. Legierungen aus Mischkristallen sind solche, deren Komponenten sowohl im flüssigen, als auch im festen Zustand vollkommen ineinander löslich sind. Sie sind genügend hart, gut zu bearbeiten und vor allem mundbeständig (Falck, I, 40).

Die chemische Unangreifbarkeit des Materials, die eine unbedingte Forderung für die Mundbeständigkeit darstellt, ist die Festigkeit, die das Metall dem Angriff gegen Säuren, Alkalien und anderen sich im Munde abspielenden Vorgängen entgegensetzt und die man mit Korrosion (Zerstörungserscheinungen) bezeichnet.

„Unter Korrosion versteht man einen von der Oberfläche ausgehenden Angriff chemischer oder elektrochemischer Natur von Stoffen auf Metalle und Legierungen, der zu ihrer Zerstörung führt" (Falck, I, 75). Es besagt dies nichts anderes, als daß Metalle das Bestreben haben, in geeigneten Flüssigkeiten Jonen in Lösung zu senden, was letztlich zu ihrer völligen Auflösung und Zerstörung führt. Diese geeignete Flüssigkeit, der sogen. Elektrolyt, ist im Munde der Speichel. Das Bestreben, Jonen in Lösung zu senden, bezeichnet man als den elektrolytischen Lösungsdruck. Die einhergehende Zerstörung ist um so größer, je unedler die Metalle und Legierungen sind, die durch den Elektrolyten in Verbindung stehen, und sie ist um so kleiner, je edler die Metalle sind. Als Unterscheidungsmerkmal der Begriffe Edelmetall und Unedelmetall kann man die verschieden große Affinität zum Sauerstoff anführen, man muß den Begriff aber dahingehend erweitern, daß diejenigen Metalle, deren Lösungsdruck groß ist, als unedel, und diejenigen Metalle, bei denen er gering ist, als edel zu bezeichnen sind (Falck, I, 74).

Es handelt sich also offenbar um ein galvanisches Element, dessen Stromstärke von dem elektrochemischen Verhalten der Metalle zueinander abhängig ist und sich um so stärker auswirkt, je größer die Spannung zwischen den

einzelnen Metallen ist. Das Verhalten der einzelnen Metalle ist derart, daß sich alle leicht oxydierbaren negativ laden, während die anderen, vor allem die Edelmetalle, positive Ladungen aufweisen. Den Spannungsunterschied zwischen dem Metall und seiner Lösung bezeichnet man als Potential, und zwar das des unedlen als negatives, das des edlen als positives.

Dementsprechend hat man die Metalle in einer Spannungsreihe geordnet. Jedes in der Reihe voranstehende Metall hat die Eigenschaft, das nachstehende auszufällen.

– Magnesium (Mg)	Zinn (Sn)
Aluminium (Al)	Antimon (Sb)
Mangan (Mn)	Kupfer (Cu)
Zink (Zn)	Silber (Ag)
Chrom (Cr)	Quecksilber (Hg)
Eisen (Fe)	Palladium (Pd)
Kadmium (Cd)	Platin (Pt)
Nickel (Ni)	Gold (Au) +
Blei (Pb)	

(Falck, I, 76).

Die abgeschiedenen Metallionen werden als metallische Niederschläge ausgeschieden und bilden die Ursachen von Verfärbungen, die sich in Form von Anlauffarben bemerkbar machen. Es ist leicht zu verstehen, daß die Verfärbung somit ein Vorstadium des beginnenden inneren Zerfalls darstellt. Man kann daher die beiden Begriffe – Verfärbung und Korrosion –, die sich in ihrer Arbeit gegenseitig unterstützen und „fließende Übergänge" bilden, mit dem einen Wort Mundbeständigkeit zusammenfassen. „Mundbeständigkeit ist also ein Sammelbegriff für alle Materialien, die sich im Munde nicht verändern" (Falck, I, 81).

Gerade in der Praxis spielt die Farbbeständigkeit der Metalle eine besondere Rolle, da eine Verfärbung kosmetische Nachteile mit sich bringt und der Patient darnach den Wert des Ersatzes und der Arbeit beurteilt. Selbstverständlich spielt gerade hier die Mundpflege des Patienten eine übergeordnete Rolle, da sich im Munde durch Eiweißzersetzung stets Schwefelwasserstoff bildet, der mit als Urheber der häßlichen Verfärbungen anzusehen ist.

Von nicht geringerer Wichtigkeit sind die mechanischen Eigenschaften. Von diesen wären einmal als hauptsächlichste zu nennen eine ausreichende Härte und Kantenfestigkeit, um dem Kaudruck genügenden Widerstand leisten zu können, ferner eine gute Bearbeitungsfähigkeit, um durch feinstes Anpolieren der Ränder einen exakten Randschluß zu gewährleisten und nicht zuletzt Volumenbeständigkeit und ein nicht allzu hoher Schmelzpunkt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß man in der Verwendung der Metalle und Legierungen sehr wählerisch zu sein hat und daß die Wahl der Metalle nach dem jeweiligen Verwendungszweck zu treffen ist. Es soll jedoch gleich noch an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß selbstverständlich alle diese, gegebenenfalls vorhandenen, chemischen und mechanischen Eigenschaften durch die Art der Verarbeitung im günstigen oder ungünstigen Sinne beeinflußt werden können.

Da die bisher verwendeten Goldlegierungen aus volkswirtschaftlichen Gründen für zahnärztliche Zwecke fast völlig ausscheiden, mußte darangegangen werden, nach gleichartigen, der wirtschaftlichen Lage der Zeit angepaßten Legierungen zu suchen. Mag es auch dem einzelnen belanglos erscheinen, was ein Kiefer an Edelmetall, speziell Gold, trägt, so ist die Menge und der Wert des insgesamt gebrauchten Goldes doch sehr erheblich. Jedele (Hanau) beziffert die deutsche Jahreseinfuhr an Gold für die Zahntechnik allein auf 4000 kg. Wenn diese Menge auf den ersten Blick vielleicht als zu hoch erscheinen mag, so wird sie doch an Hand eines Beispiels begreiflicher. Bei der Annahme von ca. 20000 Praxen in Deutschland und einem niedrig gerechneten Goldverbrauch von 4 g pro Woche entsteht schon ein Gesamtaufwand von 80 kg pro Woche.

Nachdem unsere heimischen Vorkommen so gering sind, hat man immer wieder versucht, die teueren Goldlegierungen durch billigere Werkstoffe zu ersetzen. Wenn man früher von Golderſatzlegierungen sprach, so dachte man im allgemeinen an die schon erwähnten Messinglegierungen. Man gab sich eben häufig damit zufrieden, wenn das Ersatzmetall in der Farbe dem Gold möglichst gleich kam, während man sonstige Eigenschaften, vor allem die Mundbeständigkeit nur wenig berücksichtigte.

Die Aluminiumlegierungen und der rostfreie Edelstahl brachten uns in der Frage der Goldersatzlegierungen einen bedeutenden Schritt vorwärts. Wenn auch die Mundbeständigkeit der Aluminiumlegierungen keine vollkommene ist, so können sie doch gegenüber den Messinglegierungen in gesundheitlicher Hinsicht als unbedenklich bezeichnet werden. Der eigentliche Nachteil liegt in ihrer beschränkten Anwendungsmöglichkeit. Für Gußzwecke werden sie heute wieder angepriesen. „Neuerdings werden die Aluminiumlegierungen als Gußmaterial in Vorschlag gebracht, wie z. B. die Al-Legierung von Preyers und eine Al-Legierung von den Lautawerken, die den Vorzug hat, daß sie sich vergüten läßt. Da bei diesen letzten Legierungen Reinstaluminium zur Verwendung kommt, ist die Korrosionssicherheit selbstverständlich eine sehr große. Mit Edelmetallen dürfen diese unedlen Legierungen natürlich nicht in Kontakt kommen" (Gutachten der Zämpa, Berlin, vom 1. Nov. 1938).

Dagegen liefert der mundbeständige Stahl der Chrom-Nickel-Eisen-Gruppe, Wipla, als Austauschstoff einen wertvollen Beitrag. Die Mundbeständigkeit verdankt der rostfreie Stahl seiner Passivität und Homogenität. Chrom macht den Stahl passiv, Nickel verhilft zur guten Bearbeitbarkeit und Eisen macht ihn wohlfeil. Zusammen mit Kohlenstoff bilden diese drei Komponenten einen homogenen Mischkristall, den Austenit. Dieser Stahl, der etwa das Silberpotential aufweist, verhält sich also wie ein Edelmetall, und die bei Verbindungen mit anderen Edelmetallegierungen auftretende Potentialdifferenz ist zu gering, um die mitunter beobachteten Korrosionserscheinungen hervorrufen zu können. Diese Erscheinungen sind jedoch nur dadurch zu erklären, daß der rostfreie Stahl durch falsche Wärmebehandlung das Potential eines Edelmetalls verliert und die dann vorhandenen Differenzen zu seiner Zerstörung führen.

Für Gußzwecke ist im Laufe der letzten Jahre ein anderer Stahl-Werkstoff entwickelt worden, nämlich das Vitallium. Während Wipla ein durch Chrom und Nickel veredelter Stahl ist, besteht das Vitallium in der Hauptsache aus Chrom und Kobalt. Tammann hat schon in der Vorkriegszeit Legierungen mit Kobalt statt Nickel herausgearbeitet, da diese bessere Gußeigenschaften aufwiesen. Dieser Idee folgten die Amerikaner und stellten in den Austenallaboratorien in Neuyork zuerst diese Vitalliumlegierung her. Die Mundbeständigkeit des Vitalliums wird im Gegensatz zum Wipla durch Wärmebehandlung nicht beeinflußt.

Die Nachteile dieser Stahle beruhen jedoch darauf, daß ihrer Verarbeitung in den eigenen Laboratorien engste Grenzen gesetzt sind und fast ausschließlich in den Spezial-Wipla-Laboratorien erfolgt. Bei der Ausführung eines Gusses sind nämlich neben den Spezial-Einbettmassen besondere Apparaturen erforderlich, wie Spezial-Vorwärmeöfen und Spezial-Gebläse.

Außer diesen erwähnten, von der Firma Krupp hergestellten Stahlen befinden sich noch andere ähnlich aufgebaute Legierungen der verschiedensten Firmen im Handel, so z. B. das Imuzit, Kontrazit und der Paladinstahl.

Allen diesen erwähnten Edelstahlen wird heute ein weitestgehendes Indikationsfeld zugeteilt, das nur noch kleine Lücken aufweist, die hauptsächlich in der großen Härte des Materials zu suchen sind. Doch steht zu erwarten, daß auf diesem Gebiet eine Anzahl Neuerungen geschaffen werden, die es ermöglichen, diese an und für sich billigen, aber hervorragenden Stoffe der breiten Masse zugänglich zu machen.

Im Hinblick auf diese technischen Schwierigkeiten hat es natürlich nicht an Versuchen gefehlt, andere Legierungen herzustellen. Es ist nun nicht besonders schwer, in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften gleichwertige Legierungen zu finden, die selbst die besten Edelmetallegierungen in mancher Hinsicht noch übertreffen, jedoch an der mangelhaften Mundbeständigkeit

scheitern. Es ist sehr naheliegend, bei der Herstellung neuer Legierungen auf das Silber als Hauptbestandteil zurückzugreifen. „Silber ist im Munde praktisch unlöslich und deshalb auch unschädlich. Seine geringe Härte und namentlich seine große Affinität zum Schwefel gestatten seine Verwendung als reines Metall nicht, jedoch schien es als Grundbestandteil einer Legierung brauchbar" (Falck, I, 107). Diesen Nachteil hat man also durch Hinzulegieren anderer Metalle (Zinn, Zink, Nickel) abzustellen versucht.

Im Jahre 1922 gelang es Prof. Dr. Schoenbeck nach langen Versuchen, eine auch in Gegenwart von anderen Metallen korrosionsfeste Legierung herzustellen, die er Checo-Legierung nannte. Sie setzt sich nach den Angaben der herstellenden Firma, J. Jühling-Coburg, folgendermaßen zusammen:

90 % Silber
9 % Zinn
1 % Platin.

Der Schmelzpunkt liegt bei 860 Grad, ist also wesentlich niedriger als der des Goldes, was bei der Verarbeitung unbedingt berücksichtigt werden muß, sollen nicht durch Überhitzung die Eigenschaften der Legierung zu Verluste gehen. Für das Gießen gibt die Firma folgende Verarbeitungsregeln: Um Lunkerbildungen zu vermeiden, sollen die Gußkanäle nicht zu eng und nicht zu lang sein. Soll die Gußform zur Vornahme des Schleudergusses erhitzt werden, so empfiehlt es sich, die Temperatur nicht so hoch zu wählen, wie beim Gußgold, da der Schmelzpunkt der Checo-Legierung tiefer liegt. Das Metall wird wie beim Goldguß zum Schmelzen gebracht und im Moment des Auftretens des Metallspiegels geschleudert. Es ist zwecklos, ja sogar schädlich, eine längere Erhitzung zu bewirken, da hierdurch Sauerstoffaufnahme stattfindet, die die Eigenschaften der Legierung nachteilig beeinflußt. Ist der Guß bewerkstelligt, so sorge man für möglichst langsame Abkühlung. Es muß bei dieser Legierung noch erwähnt werden, daß bei ungenügender Zahnpflege eine schwache Oberflächenverfärbung durch auftretendes Schwefelsilber möglich ist.

Der Anwendungsbereich der Checo-Legierung ist etwas größer als bei anderen auf Zinn- und Zinn-Silbergrundlage aufgebauten Legierungen, die ich nur der Vollständigkeit halber noch erwähnen will. Wegen ihrer Sprödigkeit und geringen Härte wurden sie ausschließlich zu Gußzwecken verwendet, hatten aber auch hier ein äußerst beschränktes Gebiet. Man teilt sie nach ihrem Aufbau in Zweistoff-Legierungen, das sind reine Silber-Zinnlegierungen, und in Mehrstoff-Legierungen ein, nämlich Silber-Zinn mit verschiedenen Zusätzen. Zur ersten Gruppe gehören verschiedene Fabrikate bekannter Firmen, so die Aguß der Bremer Goldschlägerei, die Senaguß der Dresdener Gold- und Silberscheideanstalt und das Würzburger Weißmetall. Zur zweiten Gruppe gehören: Deufametall (Antimon-Platin), Stannolit, Stibolit (Antimon), Silberine (Wismut).

Das wäre im wesentlichen die Gruppe der Unedelmetallegierungen, von denen aber tatsächlich nur den rostfreien Stahllegierungen wirklich praktische Bedeutung zukommt, da alle anderen, die sich auf den verschiedensten Basen aufbauen, teils wegen ihrer geringen Mundbeständigkeit, teils wegen des beschränkten Anwendungsbereiches ablehnend beurteilt werden müssen.

Man sieht daraus, daß alle Bemühungen, Gold durch andere weniger edle oder gar unedle Metalle zu ersetzen, fehlgeschlagen haben. Die einzige Ausnahme ist Stahl. Man kann auch das Silber nicht wegen der schon erwähnten Affinität zu Schwefel ohne weiteres zu den Edelmetallen rechnen. Das macht es auch begreiflich, daß es eigentlich keine Silberlegierung gibt, ohne genügend hohen Zusatz edlerer Metalle, die den Goldlegierungen einigermaßen nahekommt.

Der nächste Schritt zum Goldersatz war nun der, den Goldgehalt aus den schon erwähnten volkswirtschaftlichen Gründen entweder ganz wegzulassen, oder ihn erheblich zu verringern. Daß man auf der Suche nach anderen Legierungskomponenten zuerst natürlich an die Metalle der Platingruppe, wie z. B. Iridium und Palladium, dachte, ist wegen ihrer goldähnlichen Eigenschaften nur allzu begreiflich. Es ist bezeichnend, daß dieser Gedanke zuerst gerade in einem Lande wie Amerika aufgegriffen wurde, das seines natürlichen Reichtums wegen doch wahrhaftig nicht an Goldaustauschstoffe zu denken brauchte. Man verwandte in den Vereinigten Staaten das Palladium hauptsächlich wegen seiner entfärbenden Eigenschaft, kam aber doch zu keinem befriedigenden Ergebnis, besonders was die mechanischen Eigenschaften betrifft.

In Deutschland ging diese Entwicklung andere Wege. In Erkenntnis der Tatsache, daß die beiden einzigen Edelmetalle, die mit Silber in jedem Verhältnis feste Lösungen bilden, Gold und Palladium sind (Falck, I, 107), ging man schon vor Jahren daran, Versuche mit diesen Legierungen anzustellen. Man muß heute sagen, daß diese Gold-Palladium-Silber-Legierungen einen wirklichen Fortschritt darstellen und nicht notgedrungen verwendet werden müssen, sondern mit gutem Gewissen als gleichwertig mit den Goldlegierungen erfolgreich verarbeitet werden können. Die auf der Basis Ag-Pd hergestellten Legierungen sind genau so gut Edelmetallegierungen wie die Goldlegierungen (Falck, I, 105).

Damit ist schon gesagt, daß die auf dieser Basis hergestellten Legierungen nicht etwa als Ersatz für Gold zu betrachten sind, sondern eine ganz neue Edelmetallegierungsklasse darstellen, mit demselben Indikationsbereich wie die bisherigen Goldlegierungen. Da dieser neue Werkstoff eine platinähnliche Farbe aufweist, ist zum Unterschied von anderen die Bezeichnung weiße Edelmetallegierung zu Recht gewählt werden.

Palladium ist ein platinähnliches Metall und zählt zu den Platinmetallen, die in den Platinerzen als ständige Begleiter dieses Edelmetalls vorgefunden werden. Ihre Zahl ist bis heute auf sechs gestiegen, nämlich Platin, Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium. Die drei ersteren sind die für zahnärztliche Zwecke wichtigsten.

Nachstehend folgt eine Vergleichstabelle der physikalischen Werte der Platinmetalle sowie von Gold und Silber:

Metall	Atom-Gew.	Spez. Gew.	Schmelzpunkt
Platin	195,2	21,4	1774
Palladium . .	106,7	11,5	1554
Iridium	193,1	22,4	2440
Rhodium . . .	102,9	12,3	1970
Ruthenium . . .	101,7	12,28	2500
Osmium	190,9	22,48	2500
Gold	197,2	19,3	1063
Silber	107,8	10,5	961

(W. C. Heraeus, Hanau)

Palladium ist, wie ersichtlich, mit einem Schmelzpunkt von 1554° das am leichtesten zu schmelzende Platinmetall. Auffallend niedrig ist das spezifische Gewicht mit 11,5, das nur wenig höher liegt, als das des Silbers mit 10,5.

Das starke Sinken des Palladiumpreises, sein Edelmetallcharakter und nicht zuletzt die Eigenschaften des Metalls, namentlich das niedrige spezifische Gewicht, das eine gewichtsmäßige Einsparung des Metalls bei der Herstellung von Legierungen ermöglicht, kommt seiner ausgedehnten Verwendung sehr zustatten.

Die zur Zeit im Handel befindlichen weißen Edelmetallegierungen setzen sich nach Falck (I, 107) folgendermaßen zusammen:

20 – 30 % Palladium
70 – 60 % Silber
10 % Rest aus Kupfer, Zink, Kobalt, in größeren und aus Nickel, Eisen, Chrom, Mangan, Zinn, Kadmium, Aluminium, Magnesium, Tantal, Phosphor in geringeren Mengen,
oder es sind noch bis zu 10 % Gold in denselben enthalten, und zwar auf Kosten des Silbers.

Es soll gleich hier an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß derartige Legierungen mit einem Goldzusatz bis zu 10% als „Spargolde" bezeichnet werden und nicht etwa solche, die bis zu 40% Gold enthalten. Denn diese haben nach den heutigen Gesichtspunkten bezüglich der Einsparung an Gold nicht die Berechtigung, diesen Namen für sich in Anspruch zu nehmen. Auch eine andere Bezeichnung, die heute vielfach im Zusammenhang mit den weißen Edelmetallegierungen gebraucht wird, nämlich die Bezeichnung „Weißgolde", ist durchaus nicht am Platze. Diese Weißgolde sind wesentlich anders aufgebaut und sind nach Falck (I, 106) Legierungen, die auf der Basis Au-Pt aufgebaut sind und ca. 65–80% Au enthalten.

Zur Verbesserung der chemischen und mechanischen Eigenschaften des Silbers mußten ihm die schon obenerwähnten Zusätze beigefügt werden. Durch Legieren mit unedlen Metallen, z. B. Zinn, ist nur eine geringe Verbesserung in Bezug auf die Beständigkeit des Silbers gegen Schwefel zu erreichen. Jedoch bewirken die beiden Edelmetalle Gold und Palladium, die ja mit Silber in jedem Verhältnis feste Lösungen bilden, eine Erhöhung der Korrosionsfestigkeit und der Beständigkeit des Silbers gegen Schwefel. So genügen z. B. 25% Palladium, um die Silberpalladiumlegierung anlaufbeständig zu machen. Die Hauptschwierigkeit lag jedoch nun darin, daß der Palladiumzusatz zwar eine weitgehende Mundbeständigkeit der Legierung bewirkte, dafür jedoch den Schmelzpunkt des Silbers viel stärker erhöhte, als das durch Gold geschah:

80% Ag + 20% Au schmelzen bei 1035°

80% Ag + 20% Pd schmelzen bei 1215°.

Damit hatte also die Silberpalladiumlegierung für unsere Zwecke nicht die Eigenschaften, die zur Verarbeitung erforderlich waren. Aus diesem Grunde mußten der Legierung noch andere Komponenten zugesetzt werden, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, vor allem aber, um den Schmelzpunkt herabzudrücken. Diese Schwierigkeit, das Silber gleichzeitig farbresistent zu machen, ohne den Schmelzpunkt zu erhöhen, wurde erreicht durch Zugabe verschiedener Metalle, wie Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Cu, Zn und schließlich auch Au und Pt. Gerade der Kupferzusatz spielt wie bei den Goldlegierungen eine bedeutende Rolle. Cu erhöht die Härte und senkt den Schmelzpunkt. Die genannten unedlen Zusätze dienen zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften und zur Erhöhung der Vergütungsfähigkeit, durch die edlen wird die Beständigkeit der Palladium-Silber-Legierung erhöht. Daneben hat Gold noch die Eigenschaft, den Fluß der Legierung zu fördern. Auf diese Weise ließ sich sowohl der Schmelzpunkt bedeutend herabsetzen als auch eine gewisse Härte erzielen und die Möglichkeit einer Vergütung, d. h. die Legierung durch Wärmebehandlung zu veredeln, herbeiführen.

Es gibt nun eine Reihe von Legieranstalten, die diese neuen Werkstoffe auf Silber-Palladium-Basis mit Goldzusatz herstellen, während andere Firmen den Standpunkt vertreten, daß man Gold aus den schon erwähnten Gründen einsparen müsse. Daraus ergibt sich naturgemäß die Frage, ob der Goldzusatz unter allen Umständen notwendig ist und welchen Einfluß er auf die Ag-Pd-Legierungen ausübt.

Diese Frage ist nach Falck (I, 108) dahingehend zu beantworten, daß der Goldgehalt nicht unumgänglich notwendig ist, aber als wünschenswert erscheint, um gewisse Eigenschaften zu erzielen. Auch ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Gold ein größerer Anteil unedler Metalle auf Kosten des Silbers möglich. Daraus geht hervor, daß Gold zur Sicherung der Mundbeständigkeit nicht unbedingt zugefügt werden muß, denn es schützen nachgewiesenermaßen 10% Palladium vor dem Anlaufen genau so wie 20% Gold. In den Jahren der Entwicklung der Palladium-Silber-Legierungen wurden des öfteren Verfärbungen beobachtet. Man erachtete hiefür den Goldgehalt für ausschlaggebend und behauptete, die goldhaltigen Palladium-Silber-Legierungen seien anlaufbeständiger, als die nichtgoldhaltigen. Man darf jedoch nicht vergessen, daß diese Legierungen einen völlig neuen Werkstoff darstellten, der infolge seiner besonderen Eigenschaften auch eine besondere Verarbeitung erforderte, welcher man vor Jahren noch nicht genügende Aufmerksamkeit schenkte, bei deren Nichtbeachtung aber sofort nachteilige Erscheinungen auftraten.

Inzwischen sind jedoch die Untersuchungen soweit fortgeschritten, daß die Brauchbarkeit der unter den verschiedensten Namen im Handel stehenden Werkstoffe als Tatsache gilt. In einem vom Zahnärztlichen Materialprüfungsamt eingeholten Gutachten vom 1. November 1938 heißt es, daß die Brauchbarkeit der weißen Edelmetallegierungen als feststehend anerkannt werden muß.

Für die Brauchbarkeit der Arbeiten aus den weißen Edelmetallegierungen ist die von der Herstellerfirma angegebene Verarbeitungsweise eine unbedingte Voraussetzung, denn gescheiterte Versuche mit dem neuen Material sind in fast allen Fällen darin zu suchen, daß die Verarbeitungsvorschriften nicht eingehalten werden. Es ist also durchaus nicht zutreffend, bei einem gußtechnisch nicht einwandfrei gelungenen Werkstück die nachfolgende Verfärbung der Legierung zur Last zu legen; die Ursachen hiefür sind vielmehr in gußtechnischen Fehlern des Verarbeiters zu suchen.

Aus den Betrachtungen über die mechanischen Eigenschaften der Palladium-Silber-Legierungen, die selbstverständlich nur insoweit angeführt wurden, als sie für die konservierende Gußtechnik in Frage kommen, konnte man sehen, daß diese Ag-Pd-Legierungen mit den Goldlegierungen weitgehend vergleich-

bar sind. Auch in der Verarbeitung ähneln sie diesen mit wenigen Ausnahmen sehr. Auf diese Punkte in der Behandlung des Materials beim Gießen soll nun im folgenden hingewiesen werden.

Das Gießen der Palladium-Silber-Legierungen macht im allgemeinen keine Schwierigkeiten und kann mit den gleichen Mitteln durchgeführt werden, die zur Verarbeitung der Goldlegierungen zur Verfügung stehen, wenn auch der Schmelzpunkt nach Falck um etwa 100° – 200° C höher liegt als bei den Goldlegierungen. Voraussetzung für ein gutes Gelingen des Gusses ist natürlich eine einwandfreie Beschaffenheit der Schmelzeinrichtung. Wegen des höheren Schmelzpunktes ist folgendes besonders wichtig: Die Gußkanäle müssen an der dicksten Stelle angebracht, kurz und ca. 1,5 mm weit gehalten sein, damit das Schmelzgut nicht zu langsam einfließt und unterwegs erstarrt. Damit die Flamme eine gute Angriffsfläche auf dem Metall findet, soll auch der Gußtrichter nicht zu tief gestaltet werden. Ein Überhitzen des Gußgutes vor dem Gießen ist unter allen Umständen zu vermeiden. Wie alle anderen Legierungen, sind auch die Ag-Pd-Legierungen durch die Art der Verarbeitung im günstigen oder ungünstigen Sinne zu beeinflussen. Ein Überhitzen führt zu einem porigen und damit seiner edelmetallischen Eigenschaften verlustig gehenden Guß.

Bezüglich einiger anderer noch zu beachtenden Besonderheiten dieser Legierungen ist den eingehenden Behandlungsvorschriften der Herstellerfirmen besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Einem Degussa-Brief sei für die Verarbeitung von Palliag (Palladium + Argentum) folgendes entnommen: Die Gold-Palladium-Silber-Legierungen, zu denen auch Palliag gehört, lassen sich im wesentlichen nach den in der Goldtechnik üblichen Verfahren verarbeiten, weisen jedoch einige Eigenheiten auf, die zu beachten sind:

a) Empfindlichkeit gegen Salpetersäure und Salzsäure,
b) Empfindlichkeit gegen Schwefel bei höheren Temperaturen.

Daraus ergeben sich für die Verarbeitung von Palliag folgende Regeln:

1. Salpetersäure völlig vermeiden!
2. Salzsäure nur ausnahmsweise verwenden! Auch die Salzsäuredämpfe sind für den Werkstoff schädlich.
3. Zum Abbeizen verdünnte heiße Schwefelsäure (10 – 15 %) verwenden!
4. Vorsicht beim Vorwärmen zum Guß oder zum Löten! Es besteht die Gefahr der Schwefelaufnahme aus der Einbettmasse und aus dem Leuchtgas.
5. Vorwärmetemperatur für den Guß 700° – 800° C.
6. Sofort nach Erreichen der Temperaturen gießen, nicht erst eine gewisse Zeit später!

Die Empfindlichkeit des Silbers und des Palladiums gegen konzentrierte Säuren spricht natürlich nicht gegen die Mundbeständigkeit der weißen Edelmetallegierungen, da ja im Munde nur schwache Säuren vorkommen. Diese Empfindlichkeit spielt nur insoferne eine Rolle, als z. B. Salzsäure unter bestimmten Umständen eine Zerstörung durch Rißbildung herbeiführt. Man nennt dieses Spannungskorrosion.

Auf diese Besonderheiten der weißen Edelmetallegierungen ist zur Vermeidung unliebsamer Folgen in den Verarbeitungsvorschriften der einzelnen Firmen nachdrücklich aufmerksam gemacht.

Es kann nun nicht meine Aufgabe sein, alle die unter den verschiedensten Namen im Handel befindlichen weißen Edelmetallegierungen aufzuzählen, sondern ich muß mich nach der vorangegangenen allgemeinen Darstellung der weißen Edelmetallegierungen darauf beschränken, die hauptsächlichsten und bekanntesten Ersatzpräparate auf Ag-Pd-Basis herauszustellen.

Die übertriebene Anpreisung einzelner Legierungen als große Besonderheit ist sachlich nicht begründet; die Legierungen der verschiedenen Firmen für Gußzwecke werden nachstehend deshalb in alphabetischer Reihenfolge kurz besprochen, natürlich immer nur insoweit, als sie für Gußzwecke in Frage kommen.

1. Legierung: Alba.

Der Legierung liegt nach den Angaben der Firma Heraeus, Hanau, ein Gehalt von ungefähr

30 % Palladium
60 % Silber
5 % Gold

zugrunde.

Für Gußzwecke Alba G: Schmelzpunkt: 1035°
Brinellhärte: weich 130 kg/mm²
vergütet 205 kg/mm².

2. Legierung: Anker.

Palladium-Gold-Silber-Legierung.

Gußlegierung: Anker G: Schmelzpunkt: 1035°
Brinellhärte: weich 130 kg/mm²
vergütet 205 kg/mm².

Hersteller: Firma Wilhelm Schuler, Berlin.

3. Legierung: Duallor.

Duallor enthält 55% Gold und einen hohen Zusatz an Palladium und Silber. Duallor ist somit eine 14kt. Goldlegierung und bezugsscheinpflichtig.

Duallor Guß: Schmelzpunkt: 995°
Brinellhärte: weich 130 kg/mm²
vergütet 216 kg/mm².

Hersteller: Degussa, Pforzheim.

4. Legierung: Econor.

Gold-Palladium-Silber-Legierung. Früher als Pallodont im Handel.

Econor III für Gußzwecke:

Schmelzpunkt:		1030°
Brinellhärte:	weich	107 kg/mm²
	vergütet	185 kg/mm²
Festigkeit:	weich	42 kg/mm²
	vergütet	85 kg/mm²

Hersteller Heimerle & Meule, K.G., Pforzheim.

5. Legierung: EWL.

Edel-Weiß-Legierung der Bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst, Berlin. EWL ist eine Palladium-Silber-Legierung, wird jedoch auch mit 5% Goldzusatz hergestellt.

Gußlegierungen: EWL 1b:

Schmelzpunkt:		1035°
Brinellhärte:	weich	116 kg/mm²
	vergütet	140 kg/mm².

Gold-EWL II:

Schmelzpunkt:		1035°
Brinellhärte:	weich	116 kg/mm²
	vergütet	140 kg/mm².

6. Legierung: Palla.

Bezugsscheinpflichtige Palladium-Gold-Silber-Legierung der Firma Dr. Th. Wieland, Pforzheim.

Palla-Spezialgußgold:

Schmelzpunkt: 1020°.

7. Legierung: Palliag.

Gußmaterial: Gold-Palliag M:

Schmelzpunkt: 1040°
Brinellhärte: weich 140 kg/mm²
vergütet 260 kg/mm²
Festigkeit: weich 57 kg/mm²
vergütet 93 kg/mm².

Hersteller: Firma Degussa, Pforzheim.

8. Legierung: Pangold.

Die Legierung besteht aus:

Palladium	20 – 40 %
Gold	5 – 17 %
Silber	60 – 80 %.

Gußgold: Pangold I:

Schmelzpunkt: 1033°
Brinellhärte: weich 121 kg/mm²
vergütet 227 kg/mm².

Hersteller: Fa. C. Hafner, Pforzheim.

9. Legierung: Pedagan.

Goldfreie Edelmetallegierung auf Palladium-Silber-Basis, hergestellt von der Dresdner Gold- und Silberscheideanstalt Fritz & Co.

Für den Guß: Pedagan II/590:

Schmelzpunkt: 1060°
Brinellhärte: weich 155 kg/mm²
vergütet 280 kg/mm²
Festigkeit: weich 59 kg/mm²
vergütet 87 kg/mm².

10. Legierung: Wego.

Gold-Silber-Palladium-Legierung der Gold- und Silberscheideanstalt Dr. Walter & Schmitt, Schwäbisch-Gmünd.

Guß: Wego III:

Schmelzpunkt: 1000°
Brinellhärte: weich 130 kg/mm²
vergütet 200 kg/mm²
Festigkeit: weich 52 kg/mm²
vergütet 85 kg/mm².

Als **Ergebnis** der für konservierende Zwecke hauptsächlichsten Ersatzpräparate sei zusammenfassend folgendes gesagt:

Auf Grund der heute bereits vorliegenden Erfahrungen kann man behaupten, daß sowohl die Unedelmetallegierungen, insbesondere der rostfreie Stahl, als auch die weißen Edelmetallegierungen einen brauchbaren Austauschstoff darstellen. Unter der großen Zahl der Ersatzstoffe auf der Nichtedelmetallbasis steht natürlich das Vitalium an erster Stelle. Solange aber seine Verarbeitung mit den erwähnten Schwierigkeiten verbunden ist, wird seine Anwendung in der Durchschnittspraxis sehr eingeschränkt bleiben.

Umstritten ist noch die Stellung der anderen Unedelmetallegierungen, einmal wegen ihrer nicht in allen Fällen erwiesenen Mundbeständigkeit, insbesondere aber wegen des beschränkten Anwendungsbereichs, der ihnen innerhalb der gesamten Zahnheilkunde gesetzt ist.

Dagegen stellen die auf Ag-Pd hergestellten weißen Edelmetallegierungen auf Grund ihrer hervorragenden chemischen und mechanischen Eigenschaften einen nahezu gleichwertigen Ersatz für die bisherigen Goldlegierungen dar. Es steht auch zu erwarten, daß diese Legierungsklasse sich immer mehr durchsetzt und neue Anhänger findet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Pieper für die freundliche Überlassung des Themas und Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalts-Übersicht

Literatur-Nachweis

1. Black, Lehrbuch der konservierenden Zahnheilkunde.
2. Boisson, Gußfüllungen.
3. Falck, Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte.
4. Falck, Golders atzlegierungen und ihre Bewertung, DZW. Nr. 5/1936.
5. Gerlach, Palladium-Silber-Legierungen in der Zahnheilkunde, DZW. Nr. 38/1935.
6. Grage, Palliag, Inaug.-Diss. Kiel, 1935.
7. Heraeus, Alba, Das Ergebnis einer Forschung.
8. Pellkofer, Golders atzmetalle, DZW. Nr. 21/1935.
9. Schoenbeck, Kurzer Leitfaden der Zahnärztlichen Metallkunde.
10. Schoenbeck, Die weißen Edelmetallegierungen, Deutscher Zahnärztekalender 1938, Seite 134.
11. Schöner, Über Gold- und Golders atzlegierungen, speziell die Checo-Legierung Nr. 47, Inaug.-Diss. Leipzig, 1936.
12. Spanner, Palladium-Silber-Legierungen, DDW. Nr. 25/1936.
13. Staatliches Materialprüfungsamt Berlin, Gutachten.
14. Walkhoff, Lehrbuch der konservierenden Zahnheilkunde.
15. Prospekte der einzelnen Legierungsanstalten.

Lebenslauf

Als Sohn des Kaufmanns Georg **Vink** und dessen Ehefrau Maria, geb. Ziller, wurde ich am 28. Juni 1915 in München geboren. Nach abgelegter Reifeprüfung des Humanistischen Gymnasiums im Frühjahr 1935 studierte ich Zahnheilkunde an der Ludwig-Maximilians-Universität München, an der ich im Frühjahr 1939 das Staatsexamen der Zahnheilkunde ablegte.

Druck:
Verlagsanstalt Manz
München